

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-101427

(43)Date of publication of application : 06.05.1988

(51)Int.Cl.

C08G 77/04

(21)Application number : 61-245229

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 17.10.1986

(72)Inventor : SUGIYAMA HISASHI

NATE KAZUO

INOUE TAKASHI

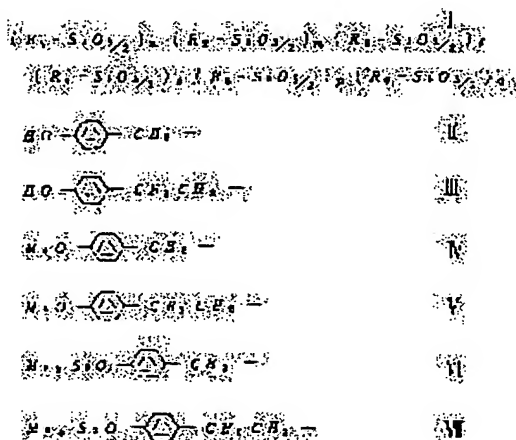
MIZUSHIMA AKIKO

(54) ALKALI-SOLUBLE LADDER SILICONE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title ladder silicone excellent in oxygen plasma resistance and useful as a functional polymer material such as a light- or radian- sensitive material, having a specified structural formula.

CONSTITUTION: A substituted trichlorosilane or substituted trialkoxysilane containing an organic group having a phenolic hydroxyl group protected in the form of an alkoxy group, a t-butyltrimethylsiloxy group, a methylene acetal or the like is obtained by, for example, a process wherein a halide (e.g., benzyl chloride derivative) is condensed with HSiCl_3 in the presence of a tert. amine. This compound is subjected to a treatment which varies according to the protected hydroxyl group to eliminate the protective group. In this way, the title silicone of formula I (wherein R_1W_2 are each an organic group having a phenolic hydroxyl group, R_3W_6 are each an organic group of a phenolic hydroxyl group; n and m are each a positive integer not including 0; l, o, p and q are each a positive integer including 0, and $(n+m)/(n+m+l+o+p+q) > 0.4$), e.g., a compound of formula I (wherein R_1 is formula II, R_2 is formula III, R_3 is formula IV, R_4 is formula V, R_5 is formula VI and R_6 is formula VII.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-101427

⑥ Int.Cl.⁴
C 08 G 77/04識別記号
NUA庁内整理番号
6561-4J

④ 公開 昭和63年(1988)5月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 アルカリ可溶性ラダーシリコーン

⑭ 特 願 昭61-245229

⑮ 出 願 昭61(1986)10月17日

⑯ 発 明 者 杉 山 寿 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑯ 発 明 者 名 手 和 男 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑯ 発 明 者 井 上 隆 史 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑯ 発 明 者 水 島 明 子 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑰ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑱ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ可溶性ラダーシリコーン

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(Ⅰ)で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコーン。

$$(R_1-SiO_{3/2})_n (R_2-SiO_{3/2})_m (R_3-SiO_{3/2})_l (R_4-SiO_{3/2})_o (R_5-SiO_{3/2})_p (R_6-SiO_{3/2})_q \cdots (Ⅰ)$$

(但し、一般式(Ⅰ)中の R_1, R_2 はフェノール性水酸基を有する有機基、 R_3, R_4, R_5, R_6 はフェノール性水酸基を含まない有機基である。また、 n, m はゼロを含まない正の整数、 l, o, p, q はゼロを含む正の整数で、 $(n+m)/(n+m+l+o+p+q) > 0.4$ を満たさなければならない。)

2. 上記一般式(Ⅰ)中の側鎖が下記

$$R_1 : HO-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2-$$

$$R_2 : HO-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2CH_2-$$

$$R_3 : MeO-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2-$$

$$R_4 : MeO-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2CH_2-$$

$$R_5 : Me_3SiO-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2-$$

$$R_6 : Me_3SiO-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2CH_2-$$

であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ可溶性ラダーシリコーン。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、光および放射線感応性材料等の機能性高分子材料として極めて有用な新規な重合体に関する。

更に詳しくは、一般式(Ⅰ)で表わされるアルカリ可溶性ラダーシリコーンに関する。

〔従来の技術〕

半導体素子や集積回路等の電子部品の製作には光および放射線を利用したエッチングによる微細加工技術が用いられ、現在そのレジスト材としては解像度に優れていることから、フェノール樹脂やポリビニルフェノールのようなアルカリ可溶性重合体を基本重合体として含むアルカリ現像型のレジスト材料が主流を占めている。例えば、ノボラック樹脂と1,2-ナフトヤノンジアジド類との組成物はポジ型フォトリソレジストであり、ポリビニ

ルフェノールとビスアジド類との組成物はネガ型フォトリソレジストになる。また、ノボラック樹脂とポリオレフィンスルホンとの組成物は放射線感応性ポジ型レジストであることは、広く知られている。一方、半導体素子等の配線の微細化に伴ないレジスト層をパターニングした後の下地のエッチングは、従来の湿式エッチングに代って、ドライエッチングが採用されつつある。

従って、レジスト材料に対しては、ドライエッチングに対する強い耐性が要求されることになる。従来のアルカリ現像型レジスト材料は下地が金属や金属酸化膜等(例えばアルミニウム、シリコン、シリコン酸化膜等)の場合に使用されるハロゲン系プラズマには強い耐性を示すが、下地が有機物(例えば二層レジスト法における下層平坦化膜やポリイミド等の層間絶縁膜等)の場合に用いられる酸系プラズマに対する耐性は充分ではなく、その特性向上が強く望まれていた。なお、アルカリ現像型レジストの文献としては、J. C. Strieter 著: コダック・マイクロエレクトロニクス・セミ

ナー・プロセス・ディンク(Kodak Microelectronics Seminar Proceedings) 116(1976)等が挙げられる。〔発明が解決しようとする問題点〕

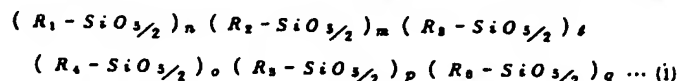
本発明の目的は上記した従来の酸系プラズマ耐性の低いアルカリ現像型レジストの基本重合体に変わる、酸系プラズマ耐性の優れたアルカリ可溶性重合体を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

酸系プラズマ耐性の優れた重合体としては、有機ケイ素系重合体が良く知られている。これは、有機ケイ素系重合体が酸系プラズマにより効率よくケイ素酸化膜になり、このケイ素酸化膜が、酸系プラズマ耐性膜として働くためである。一方、アルカリ可溶性の重合体としては、ノボラック樹脂やポリビニルフェノールのようなフェノール性水酸基を有する重合体が知られている。

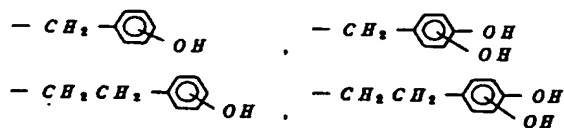
そこで上記目的を達成するために主鎖がケイ素酸化物の構造に最も近いラダーシリコーン骨格で側鎖にフェノール性水酸基を有する重合体を種々合成した結果、下記一般式(I)で表わされるアルカ

リ可溶性ラダーシリコーンが良いことがわかった。



但し、一般式(I)中の R_1, R_2 はフェノール性水酸基を有する有機基、 R_3, R_4, R_5, R_6 はフェノール性水酸基を含まない有機基である。また、 n, m はゼロを含まない正の整数、 l, o, p, q はゼロを含む正の整数で、 $(n+m)/(n+m+l+o+p+q) > 0.4$ を満たさなければならない。

ここで、 R_1, R_2 は具体的には、例えば、



等フェノールやカテコールを置換基として有する炭素数1~6(置換基の炭素を除く)のアルキル基等が挙げられる。

一方、これ以外のラダーシリコーン骨格に付随する側鎖、 R_3, R_4, R_5, R_6 は一価の有機基であれば制約はない。具体的に例を挙げれば、上述したフェノール性水酸基を有する有機基の水酸基をア

ルコキシ基、 ϵ -ブチルジメチルシロキシ基、あるいは、メチレンアセタール等の形で保護した基やアルキル基、ビニル基等が挙げられる。

ただし、アルカリ可溶性にするためには、フェノール性水酸基を有する有機基が全体の側鎖の40%以上存在しなければ十分なアルカリ可溶性は得られない。

本発明の重合体は、初めに水酸基を保護した形のラダーシリコーンを合成し、次いで保護基をはずすことにより合成される。水酸基を保護した形の R_1, R_2 に対応した置換トリクロロシランあるいは置換トリアルコキシシランは、種々の手法、例えば、ハロゲン化物(塩化ベンジル誘導体など)と $HSiCl_3$ を第三級アミンを用いて縮合させる方法や、テトラハロゲンシランやテトラアルコキシシランのグリニャール反応、あるいは、ステレン誘導体に白金触媒を用いて $HSiCl_3$ を付加させる方法等を使うことにより合成できる。また、重合反応に関しても、加水分解後、水酸化カリウムやアミンあるいはフッ化セシウムを触媒に使う反応等、

種々の条件で行なうことができる。さらに、保護基をはずす場合にも、例えば、アルコキシ基から水酸基へはトリメチルシリルクロライドとヨウ化ナトリウムを用いる方法やトリメチルシリルエーテルを用いる方法等、また、 ϵ -ブチルジメチルシロキシ基からはテトラ- n -ブチルアンモニウムフルオライドを用いる方法、メチレンアセタールからは五塩化リンを用いる方法等、種々の反応を用いて行なうことができる。したがって、本発明の重合体を合成するにあたり、その合成法は限定されるものではない。

本発明の重合体はアルカリ性の水に可溶である一方、汎用有機溶剤、例えばアルコール系、エーテル系、アミド系、ケトン系、エステル系、セロソルブ系等の有機溶剤にも容易に溶解し、これらの溶液を用いて成膜することができる。

したがって、従来のアルカリ現像レジストと同様に本重合体を基本重合体とし、種々の感光性溶解阻害剤あるいは感放射線性溶解阻害剤を選べば、本重合体はそれらに対応した光あるいは放射線用

のレジスト材料にすることができる。

一方、本発明の重合体の膜は酸素プラズマ中で全く腐りせず、極めて高いドライエッチング耐性を示した。したがって、上記レジストは、下地の有機物を酸素プラズマによりドライエッチングする場合の酸素プラズマ耐性膜として働き、例えば、二層レジスト法の上層レジスト等として使用することができる。

〔作用〕

本発明の重合体は、重合体骨格がケイ素酸化膜の構造に最も近いラダー-シリコン骨格であるために、酸素プラズマ耐性が高く、また、側鎖にフェノール性水酸基を有する有機基が存在するためアルカリ可溶性になったものと考えられる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

ポリ(*p*-ヒドロキシベンジルシルセスキオキ

サン-*co*-

p-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン-*co*-

p-メトキシベンジルシルセスキオキサン-*co*-

p-メトキシフェニルエチルシルセスキオキサン-*co*-

p-トリメチルシロキシベンジルシルセスキオキサン-*co*-

p-トリメチルシロキシフェニルエチルシルセスキオキサン)

1.1 *p*-メトキシベンジルトリクロロシランの合成

攪拌機、冷却管、滴下ロート、及び塩酸トラップを備えた5ℓ四ッ口フラスコを窒素置換する。フラスコに、塩化第一銅 79g (0.80 mol) とトリ-*n*-プロピルアミン 126g (0.80 mol) を入れ、*p*-メトキシベンジルクロライド 1256g (0.02 mol) とトリクロロシラン 1184g (0.74 mol) の混合物を、窒素圧下撪拌しながら5時間かけて滴下する。フラ

スコ温度が室温に戻るまで熟成した後、ヘキサン 1ℓを入れ、塩を析出させる。塩をろ過した後、減圧蒸留することにより目的物を 1182g (4.62 mol) 得た。収率 57.7% δ_p 92°C/4mmHg NMR (60MHz, CCl_4 , CH_2Cl_2) δ 2.93 (2H, s), δ 3.83 (3H, s) δ 6.86 (2H, d, $J=9$ Hz), δ 7.15 (2H, d, $J=9$ Hz)。

1.2 *p*-メトキシフェニルエチルトリクロロシランの合成

p-メトキシステレン 367g (0.274 mol) とトリクロロシラン 37.1g (0.274 mol) を Pyrex 管に入れる。次いで、塩化白金酸 99.4mg, トリ-*n*-ブチルアミン 81.0mg および *p*-メトキシステレン 0.1888g から成るサスペンションを数滴 Pyrex 管に加え、封管する。封管を 80°C~100°C のオイルバスに入れ反応させた後、封管を開け、内容物を蒸留することにより目的物を 40.0g (0.148 mol) 得た。収率 54% δ_p 84~85°C/2mmHg NMR (60MHz, CCl_4 , TMS) δ 1.48~1.76 (2H, m), δ 2.62~2.88 (2H, m), δ 3.60 (3H, s), δ 6.61 (2H, d, $J=8.5$ Hz) δ 6.92 (2H, d, $J=8.5$ Hz)。

13 ポリ(*p*-メトキシベンジルシルセスキオキサン-*co*-*p*-メトキシフェニルエチルシルセスキオキサン) の合成

攪拌機、冷却管、滴下ロート、及び塩酸トラップを備えた200ml三ッ口フラスコに水80mlを入れる。トルエン20mlに溶解させた*p*-メトキシフェニルエチルトリクロロシラン10.8g(40mmol)と、*p*-メトキシベンジルトリクロロシラン10.2g(40mmol)を攪拌しながら15分で滴下し、次いで1時間熟成する。混合物を分液ロートに移し、トルエン層を分離する。トルエンと水を蒸留により除いた後、上記加水分解生成物に水酸化カリウムの10wt%メタノール溶液0.21gを入れ、200℃で2時間加熱する。反応混合物をテトラヒドロフランに溶解させ、不溶物をろ過により除いた後、テトラヒドロフランを留去することにより目的物を5.3g得た。数平均分子量1000~300000 NMR(60MHz, DMSO-*d*₆, TMS) δ 0.72(2H, br. s), δ 1.97(2H, br. s), δ 2.37(2H, br. s), δ 3.58(6H, br. s), δ 6.67(8H, br. s)。 *p*-メトキシ

した後、真空加熱して目的物を3.9g得た。NMR(60MHz, DMSO-*d*₆, TMS) δ 0.78(2H, br. s), δ 1.90(2H, br. s), δ 2.45(2H, br. s), δ 6.60(8H, br. s), δ 8.97(2H, br. s)

数平均分子量及び *p*-ヒドロキシベンジル基と *p*-ヒドロキシフェニルエチル基の割合は13項記載の前駆体とかわらない。

この他、*p*-ヒドロキシベンジル基と *p*-ヒドロキシフェニルエチル基の割合をかえた共重合体は、*p*-メトキシベンジルトリクロロシランと、*p*-メトキシフェニルエチルトリクロロシランの加水分解時の割合により、任意にかえることができた。

15 ポリ(*p*-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-*co*-

p-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン-*co*-

p-メトキシベンジルシルセスキオキサン-*co*-

p-メトキシフェニルエチルシルセ

フェニルエチル基と *p*-メトキシベンジル基の比は約50:50であった。

14 ポリ(*p*-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-*co*-*p*-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン) の合成

攪拌機、冷却管、滴下ロート、及び塩酸トラップを備えた100ml三ッ口フラスコを窒素置換する。13項記載のポリ(*p*-メトキシベンジルシルセスキオキサン-*co*-*p*-メトキシフェニルエチルシルセスキオキサン) 5.0gをアセトニトリル15mlに加熱溶解させてフラスコに入れ、次いで、ヨウ化ナトリウム13.0gを加える。窒素圧下加熱還流しながら、トリメチルクロロシラン9.4gを15分で滴下する。窒素圧下加熱還流しながら50時間熟成した後、水20mlを滴下し、次いで、アセトニトリルを加えて反応混合物をさらに6時間加熱還流する。反応終了後、反応混合物を分液ロートに移しアセトニトリル層を分離する。次いで、アセトニトリル層を亜硫酸水素ナトリウム水溶液で洗う。アセトニトリル層を多量の水に滴下し、ポリマをろ過

スキオキサン-*co*-

p-トリメチルシロキシベンジルシルセスキオキサン-*co*-

p-トリメチルシロキシフェニルエチルシルセスキオキサン)

の合成

14項記載のポリ(*p*-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン-*co*-*p*-ヒドロキシフェニルエチルシルセスキオキサン) の合成法において、メトキシ基をトリメチルシロキシ基に変換する反応試薬(トリメチルクロロシランとヨウ化ナトリウム)の量を減らすかあるいは熟成時間を短くすることにより、メトキシ基を任意の割合で残すことができる。また、トリメチルシロキシ基を加水分解により水酸基に変換する過程において、熟成時間を短くすると、トリメチルシロキシ基の約15%まではそのまま残すことができる。

ただし、水酸基、メトキシ基およびトリメチルシロキシ基が、ベンジル基についているかあるいはフェニルエチル基についているかは特定できな

い。

表1に、13項記載のポリマと同様のポリマを使い、14項記載の試薬量で反応させた場合の水酸基含量、メトキシ基含量、トリメチルシロキシ基含量、それぞれの熟成時間依存性を示す。

以下余白

表1 ポリマの水酸基含量、メトキシ基含量、トリメチルシロキシ基含量の熟成時間依存性

No	$-OMe \rightarrow -OSiMe_3$ 変換反応の熟成時間/分	$-OSiMe_3 \rightarrow -OH$ 変換反応の熟成時間/分	$-OH$ のモル%	$-OMe$ のモル%	$-OSiMe_3$ のモル%
1	20	6	85	15	0
2	30	6	95	5	0
3	40	5	99	0.5	0.5
4	50	0	85	0	15
5	50	4	97	0	3
6	5	0	38	47	15
7	10	0	53	32	15

1.6 溶解性

本発明の重合体の溶解性に関して、代表的な汎用有機溶剤で調べた結果、水酸基含有量40%以上の本重合体は、メタノール、テトラヒドロフラン、*N,N*-ジメチルアセトアミド、2-メチルシクロヘキサノン、酢酸イソアミル、エチルセロソルフ、ジメチルスルホキシドには溶解したが、トルエン、ヘキサノン四塩化炭素には不溶であった。一方、水溶液では、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に溶解した。

1.7 酸素プラズマ耐性

本発明の重合体の2-メチルシクロヘキサノン溶液をシリコン基板上に、スピンコーティング法により塗布し、100℃で30分間ベークすることにより、0.2μm厚の塗膜を形成した。続いて、酸素プラズマ（条件：O₂圧0.5 Torr, RF 300 W, パレル形アッシャー）に20分間さらしたが、本重合体は全く膜べりしなかった。

〔発明の効果〕

本発明の重合体は、汎用有機溶剤に可溶である

ので成膜することができ、また、アルカリ性水溶液にも溶解するので本重合体を基本重合体とした種々の感光性溶解阻害剤あるいは感放射線性溶解阻害剤との組成物は、それらに対応した光あるいは放射線用のレジスト材料として使用できる。一方、本重合体は酸素プラズマ耐性に優れているので、これらレジストを二層レジスト法の上層レジスト等に使用することができる。以上、述べたように、本発明の重合体は、光および放射線感応性材料等の機能性高分子材料として、極めて効用の大なるものである。

代理人 弁理士 小川 勝 男